

## ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

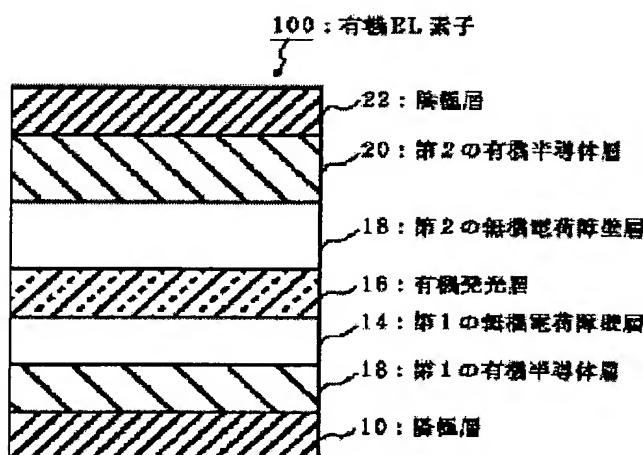
**Patent number:** JP2000315581  
**Publication date:** 2000-11-14  
**Inventor:** KAWAMURA HISAYUKI  
**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO  
**Classification:**  
 - **International:** H05B33/10; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/10;  
 H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22;  
 H05B33/10; H05B33/14  
 - **European:**  
**Application number:** JP19990124476 19990430  
**Priority number(s):** JP19990124476 19990430

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2000315581

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To facilitate manufacture and to lower a driving voltage so as to increase light emission luminance by arranging an organic semiconductor layer between a positive electrode layer and a negative electrode layer and arranging an inorganic charge-barrier layer on each/either side of an organic light emitting layer.

**SOLUTION:** An organic electroluminescence EL element 100 is constructed of a positive electrode layer 10, a first organic semiconductor layer 18, a first inorganic charge-barrier layer 14, an organic light emitting layer 16, a second inorganic charge-barrier layer 18, a second organic semiconductor layer 20, and a negative electrode layer 22 laminated on a board sequentially. In this way, the positive electrode layer 10 and the negative electrode layer 22 arranged via the first and second organic semiconductor layers 18, 20 are not brought into direct contact with the organic light emitting layer 16, so that positive hole/electron injection performance is improved, and consequently, the organic EL element 100 can be driven with a low voltage. Because the first and second inorganic charge-barrier layers 14, 18 giving no influence on the organic light emitting layer 16 are arranged, excellent charge confinement effect is provided and durability of the organic EL element can be improved.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-315581

(P2000-315581A)

(43)公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 05 B 33/22

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 05 B 33/22

A 3 K 0 0 7

C

33/10

33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-124476

(22)出願日 平成11年4月30日 (1999. 4. 30)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB18

CA01 CB01 DA00 DB03 EB00

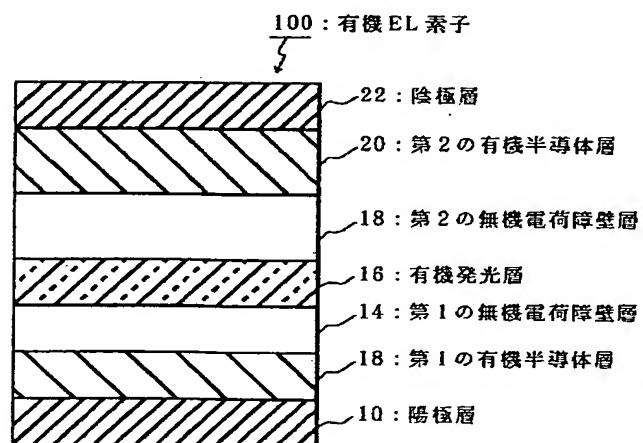
FA01

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 駆動電圧が低く、発光輝度が高い有機EL素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極層と陰極層との間に有機発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であつて、陽極層と陰極層の間に有機半導体層を設けるとともに、有機発光層の両側あるいはいずれか一方の側に無機電荷障壁層を設けて構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極層と陰極層との間に有機発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陽極層と前記陰極層の間にさらに有機半導体層を設けるとともに、

前記有機発光層の両側あるいはいずれか一方の側に無機電荷障壁層を設けることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記有機半導体層の比抵抗を $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記有機半導体層の厚さを $0.1 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記有機半導体層が、有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記陽極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、シリコン酸化物、 $ZnO$ 、 $GaN$ 、 $InGaN$ 、p型の $a-Si_{1-x}C_x$  ( $0.5 < x < 1$ )、 $a-Si_{1-x}N_x$  ( $0.4 < x < 1$ ) および、ダイヤモンドライクカーボンからなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物、あるいは下記A群から選択される少なくとも一つの化合物およびB群から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

A群： $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ 、 $Mg$ のカルコゲナイトまたは窒化物

B群：周期率表5A～8族の化合物

【請求項6】 前記陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、アルカリ金属のカルコゲナイト、アルカリ土類金属のカルコゲナイト、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、 $Li_2O$ 、 $LiF$ 、 $CsF$ 、 $Cs_2O$ 、 $LiCl$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ 、 $MgF_2$ 、 $SrCl_2$ 、n型の $a-SiC$ 、n型の $a-Si_{1-x}N_x$  ( $0.1 < x < 0.7$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記無機電荷障壁層の厚さを $1 \sim 1.00 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記有機発光層における電子移動度を $\mu_e$ 、正孔移動度を $\mu_h$ としたときに、下記条件を満足することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h / 1000$$

【請求項10】 請求項1～9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記陽極層と有機発光層との間および前記陰極層と有機発光層との間、あるいはいずれか一方の間に、有機半導体層および無機電荷障壁層を蒸着法あるいはスパッタリング法により形成する工程を設けることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」とも称する。）に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッドの光源等に用いて好適な有機EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の有機EL素子の一例が、例えば米国特許5,853,905号公報に開示されている。この有機EL素子40は、発光の効率化や耐久性を改良することを目的として、図5に示すように、陽極30／第1の絶縁層32／有機発光層34／第2の絶縁層36／陰極38から構成されている。第1の絶縁層32は電子障壁機能を、第2の絶縁層36は正孔障壁機能をそれぞれ発揮するために設けられている。また、第1および第2の絶縁層32、36は、それぞれ陽極30および陰極38からトンネル効果により、電荷が注入されるような厚さに構成してある。

【0003】また、特開平4-297076号公報には、図6に示すように、陰極層58と透明電極である陽極層50との間に、三層の有機膜52、54、56を挟んだ有機膜積層を含む有機EL素子60が開示されている。この有機EL素子60は、第1および第2の有機膜52、54によってキャリアを発光層56内に閉じ込め、低い駆動電圧において、高い発光輝度（発光効率）を得ることを目的としている。したがって、三層の有機膜52、54、56のうち、陰極層58と接する第1の有機膜52には、ドナー性不純物をドープしており、陽極層50と接する第2の有機膜54にはアクセプタ性不純物をドープしており、中間層を発光層56と構成してある。さらに、ドナー性不純物がドープされた第1の有機層52の電子親和力と、有機発光層の電子親和力との

差を、0.5eV以上の値としてある。

【0004】一方、本発明の出願人は、特開平3-77299において、既に低電圧駆動が可能であり、高輝度の発光を得ることができる有機EL素子を提案している。この有機EL素子は、具体的に、陽極／無機アモルファス質正孔注入輸送層／電子障壁層／発光層／陰極や、陰極／発光層／正孔障壁層／無機アモルファス質電子注入輸送層／陰極や、陽極／無機アモルファス質正孔注入輸送層／電子障壁層／発光層／正孔障壁層／無機アモルファス質電子注入輸送層／陰極の構成を有している。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許5,853,905号公報に開示された有機EL素子は、駆動電圧が高いという問題が見られた。また、特開平4-297076号公報に開示された有機EL素子は、第1および第2の有機膜52、54を電荷障壁層としているため、電荷閉じ込め効果や耐久性の向上に乏しいという問題が見られた。また、第2の有機膜54において、CN置換化合物やキノン化合物をアクセプター性不純物として用いているため、第1および第2の有機膜52、54を構成する化合物と反応して、電荷移動錯体または励起錯体（エキシプレックス）を形成しやすい傾向があり、そのため、有機EL素子の発光輝度が低下したり、耐久性に乏しいという問題が見られた。また、第1の有機層と有機発光層との間の電子親和力差から、有機発光層と第1の有機層との接合がブロッキング接合となり、第1の有機層から有機発光層への電子注入性が不良となりやすいという問題が見られた。

【0006】さらに、特開平3-77299で提案した有機EL素子は、5V以下の低電圧駆動が可能であり、しかも高輝度の発光を得ることができるものの、無機アモルファス質正孔注入輸送層や無機アモルファス質電子注入輸送層を製膜するに際して、プラズマCVD等の特殊な製造装置を使用する必要があった。

【0007】そこで、本発明の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、有機半導体層および無機電荷障壁層を併設することにより、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度を得られることを見出した。すなわち、本発明は、製造が容易であり、しかも、駆動電圧が低く、発光輝度が高い有機EL素子およびこのような有機EL素子が効率的に得られる製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子の構造によれば、陽極層と陰極層との間に有機発光層を挟持してなる有機EL素子であって、陽極層と陰極層の間に有機半導体層を設けるとともに、有機発光層の両側あるいはいずれか一方の側に無機電荷障壁層を設けることを特徴としている。このように構成すると、有機半導体層を介するため陽極層あるいは陰極層が有機発光層に直

接接触することができなくなり、正孔や電子の注入性が良好となるため、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。また、有機発光層と接して耐久性が高く、有機発光層に影響を与えることのない無機電荷障壁層を設けているため、優れた電荷閉じ込め効果が得られ、さらに、有機EL素子の耐久性が向上するとともに、発光輝度を高めることができる。

【0009】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機半導体層の比抵抗を $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、正孔や電子の注入性がより良好となり、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。

【0010】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機半導体層の厚さを0.1~500nmの範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、正孔や電子の注入性がより良好となり、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。

【0011】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機半導体層が、有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせであることが好ましい。このように構成すると、陽極層においては正孔の注入性が、陰極層においては電子の注入性がより良好となり、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。

【0012】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、陽極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、酸化シリコン、ZnO、GaN、InGaN、p型の $a-Si:1-xCx$  ( $0.5 < x < 1$ )  $a-Si:1-xNx$  ( $0.47 < x < 0.57$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物、あるいはA群から選択される少なくとも一つの化合物およびB群から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることが好ましい。

A群: Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイトまたは窒化物

B群: 周期率表5A~8族の化合物

このように構成すると、より優れた電子の閉じ込め効果が得られるとともに、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0013】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、アルカリ金属のカルコゲナイト、アルカリ土類金属のカルコゲナイト、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物であることが好ましい。

【0014】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、Li<sub>2</sub>O、LiF、CsF、Cs<sub>2</sub>O、LiC

I、BaO、SrO、MgO、MgF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、n型のa-SiC、a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (0.47 < x < 0.57) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることが好ましい。このように構成すると、より優れた正孔の閉じ込め効果が得られるとともに、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0015】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、無機電荷障壁層の厚さを1~1,000 nmの範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、より優れた電荷の閉じ込め効果が得られるとともに、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0016】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機発光層における電子移動度を $\mu_e$ 、正孔移動度を $\mu_h$ としたときに、下記条件を満足することが好ましい。

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h / 1000$$

このように構成することにより、有機発光層において電子と、正孔とを効率的に再結合させることができ、低電圧の電圧印加であっても高い発光輝度を得ることができる。なお、有機発光材料における電子移動度 ( $\mu_e$ ) および正孔移動度 ( $\mu_h$ ) は、タイムオブフライト (TOF) 法を用いて、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm} \cdot \text{s}$  の直流電圧を印加した条件で測定することができる。

【0017】また、本発明の別の態様は、有機EL素子の製造方法であって、陽極層と有機発光層との間および陰極層と有機発光層との間、あるいはいずれか一方の間に、有機半導体層および無機電荷障壁層を蒸着法あるいはスパッタリング法により形成する工程を設けることを特徴としている。このように実施すると、大面積であっても均一な厚さを有する製膜が可能となり、しかも、製造装置が全体として簡易となり、有機EL素子を安価に得ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

【0019】【第1の実施形態】まず、図1を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。図1は、有機EL素子100の断面図であり、陽極層10、第1の有機半導体層12、第1の無機電荷障壁層14、有機発光層16、第2の無機電荷障壁層18、第2の有機半導体層20、陰極層22を、基板上(図示せず。)に順次に積層した構造を有していることを表している。以下、第1の実施形態における特徴的な部分である有機発光層16、第1および第2の有機

半導体層12、18、第1および第2の無機電荷障壁層14、20について中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層22の構成や製法については、一般的な構成を探ることができるため、簡単に説明するものとする。

【0020】(1) 有機発光層

(有機発光物質) 有機発光層の構成材料として使用する有機発光物質は、以下の3つの機能を併せ持つことが好ましい。

(a) 電荷の注入機能：電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができる一方、陰極あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能

(b) 輸送機能：注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能

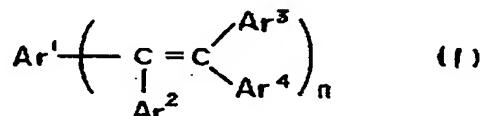
(c) 発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能

ただし、上記(a)~(c)の各機能全てを併せもつことは、必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性より大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。したがって、本発明においては、有機発光層に下記一般式(1)~

(3) で表されるスチリル基を有する有機発光物質(芳香族環化合物と称する場合がある。)を使用することが好ましい。なお、下記一般式(1)~(3)に含まれるスチリル基としては、さらに下記一般式(4)で表されるスチリル基が好ましい。

【0021】

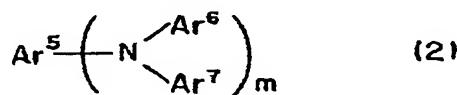
【化1】



【0022】【一般式(1)中、Ar<sup>1</sup>は、炭素数が6~40の芳香族基であり、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、およびAr<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基であって、少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数nは、1~6の整数である。】

【0023】

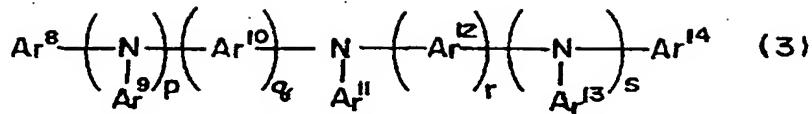
【化2】



【0024】【一般式(2)中、Ar<sup>5</sup>は、炭素数が6~40の芳香族基であり、Ar<sup>6</sup>およびAr<sup>7</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基であり、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>およびAr<sup>7</sup>の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数mは、1~6の整数である。】

【0025】

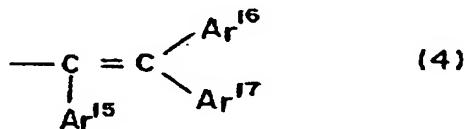
【化3】



【0026】 [一般式 (3) 中、 $A_r 9 \sim A_r 13$  は、それぞれ炭素数が 6 ~ 40 の芳香族基であり、 $A_r 8$  および  $A_r 14$  は、水素原子または炭素数が 6 ~ 40 の芳香族基であり、 $A_r 8 \sim A_r 14$  の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$  は、それぞれ 0 または 1 である。]

[0027]

#### 【化4】



【0028】 [一般式(4)中、 $A_r^{15}A_r^{16}$ 、および $A_r^{17}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基である。]

【0029】また、一般式(1)～(3)で表される有機発光物質において、炭素数が6～40の芳香族基のうち、好ましい核原子数5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ピレニル、クリセニル、コロニル、ビフェニル、ターフエニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。

【0030】なお、炭素数が6～40の芳香族基は、さらに置換基により置換されているのも良く、好ましい置換基として、炭素数1～6のアルキル基（エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、炭素数1～6のアルコキシ基（エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0031】また、一般式(1)～(3)で表される有機発光物質において、好ましい核原子数5～40のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナンスリレン、ピレニレン、クリセニレン、コロニレン、ビフェニレン、ターフェニレン、ピロニレン、フラニレン、チオフェニレン、ベンゾチオフ

エニレン、オキサジアゾリレン、ジフェニルアントラニレン、インドリレン、カルバゾリレン、ピリジレン、ベンゾキノリレン等が挙げられる。

【0032】また、有機発光層に、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体を併用することも好ましい。また、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料、例えば4, 4' 一ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル)等をホストとし、当該ホストに青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいはホストと同様の蛍光色素をドープした発光材料を併用することも好適である。

【0033】また、優れた密着性が得られ、有機発光層にスムーズに電子が移動できるとともに、機械的強度を向上させることができる観点から、陰極と有機発光層との間に電子注入層を設けた場合には、この電子注入層の構成材料と有機発光層の構成材料とを部分的に一致させることができが好ましい。すなわち、有機発光層と電子注入層とに、上述した一般式(1)～(3)で表される芳香族環化合物をそれぞれ使用することが好ましい。なお、有機発光層に電子注入層を設けた場合には、同一種類の芳香族環化合物を使用することが好ましい。例えば、有機発光層において、同一種類の芳香族環化合物を50重量%以上使用することが好ましく、60重量%以上使用することがより好ましい。

【0034】(形成方法) 次に、有機発光層を形成する方法について説明する。例えば、蒸着法、スピンドル法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、上述したように、電子注入層と有機発光層とは、同一方法で形成することが好ましく、例えば、電子注入層を蒸着法で製膜する場合には、有機発光層も蒸着法で製膜することが好ましい。

【0035】また、有機発光層は、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化されて形成された膜である、分子堆積膜とすることが好ましい。通常、この分子堆積膜は、LBD法により形成された薄膜（分子累積膜）とは、凝集構造や高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。さらには、樹脂等の接着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンドルコート法等により薄膜化することによっても、有機発光層を形成することができる。

【0036】(有機発光層の膜厚)このようにして形成された有機発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲が一般的である。

mの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、有機発光層の膜厚が5nm未満となると、発光輝度が低下する場合があるためであり、一方、有機発光層の膜厚が5μmを超えると、印加電圧の値が高くなる傾向がある。したがって、有機発光層の膜厚を10nm～3μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20nm～1μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0037】(2) 有機半導体層

第1および第2の有機半導体層は、それぞれ正孔および電子の注入性を容易にするために設けてある。すなわち、陽極層および陰極層に直接絶縁層である有機発光層を接触させても、それぞれ正孔注入に対するエネルギー障壁や電子注入に対するエネルギー障壁が大きいため、正孔および電子の注入性がそれぞれ困難である。それに対して、第1および第2の有機半導体層を設けることにより、正孔注入や電子注入に対するエネルギー障壁を小さくすることができる。したがって、正孔および電子の注入性が容易になるため、駆動電圧を低く、例えば10V以下の値とすることができます。また、このような有機半導体層であれば、プラズマCVD装置等を用いずに、比較的構造が簡易である真空蒸着装置や熱CVD装置等を用いて容易に製膜することができる。したがって、有機半導体層とすることにより、無機半導体層を設けた場合と比較して、製造上の利点を得ることができる。

【0038】①構成材料

有機半導体層は、有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせであることが好ましい。

【0039】具体的に、有機化合物および導電性微粒子の好ましい組み合わせとしては、有機EL素子に通常用いられる有機化合物、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリアニリン、ポリスチレン、アミン誘導体、ポルフィリン、フタロシアニン類等に対して、導電性金属粒子や導電性無機粒子を混合分散した材料が挙げられる。また、導電性微粒子の種類としては、金、銀、銅、ニッケル、半田、アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、導電性金属粒子の平均粒子径を0.001～1μmの範囲内の値とすることが好ましい。さらに、導電性微粒子の添加量を、有機化合物100重量部に対して、0.1～50重量部の範囲内の値とするのが好ましい。

【0040】また、有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせとしては、ポリビニルカルバゾール、ポリアニリン、主鎖にアミンを含有するポリカーボネート又はポリエーテル、ポリサルファン、ポルフィリン、銅フタロシアニン等の有機化合物に、キノン誘導体、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、ハロゲン化金属塩、ルイス酸塩、フラーレン類、および有機酸塩等の酸化性ド

パントを組み合わせた例が挙げられる。したがって、より具体的な有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせとしては、ポリビニルカルバゾールおよび塩化アンチモン、ポリアニリンおよび塩化アンチモン、アミン誘導体およびC60、NPDおよびチオケトン、ポルフィリンおよびTCNQ、銅フタロシアニンおよびTCNE、アミンオリゴマーおよびDDQ、またはアミンデンドリマーおよびDDQ等を挙げることができる。

【0041】なお、有機化合物と酸化性ドーパントとを組み合わせる場合、有機化合物に対する添加比率を1:1～20:1(モル比)の範囲内の値とすることが好ましい。有機化合物と酸化性ドーパントとの添加比率がこれらの範囲外となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる場合があるためである。したがって、有機化合物と酸化性ドーパントとの添加比率を1:1～10:1(モル比)の範囲内の値とすることがより好ましく、1:1～5:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0042】また、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせとしては、Alq、DPAVBiまたはPBD等からなる有機化合物に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの還元性ドーパントを組み合わせることが好ましい。さらに、還元性ドーパントの添加量を、酸化性ドーパントの有機化合物に対する添加比率と同様の値とすることができます。なお、前記有機化合物は電子輸送性の方が好ましく、又、前記アルカリ金属はCs、およびLiが好ましい。

【0043】以上説明した有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせは、それぞれ第1および第2の有機半導体層に好適に使用することができる。ただし、第1の有機半導体層には、正孔注入性がより良好となることから有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせがより好ましい。また、第2の有機半導体層には、電子注入性がより良好となることから有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせがより好ましい。

【0044】②比抵抗

第1および第2の有機半導体層の比抵抗を1×10<sup>-1</sup>～1×10<sup>9</sup>Ω·cmの範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、比抵抗が1×10<sup>-1</sup>Ω·cm未満となると、隣接する有機EL素子間でショートが発生する場合があるためであり、一方、比抵抗が1×10<sup>9</sup>Ω·cmを超えると、正孔および電子の注入性が低下する場合

があるためである。したがって、第1および第2の有機半導体層の比抵抗を $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0045】③厚さ

第1および第2の有機半導体層の厚さを $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、厚さが $1 \text{ nm}$ 未満となると、機械的強度が低下したり、正孔および電子の注入性が低下する場合があるためである。一方、厚さが $1,000 \text{ nm}$ を超えると、正孔および電子の注入性の向上性が逆に低下したり、あるいは製膜時間が著しく長くなる場合があるためである。したがって、第1および第2の有機半導体層の厚さを $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることがより好ましい。

#### 【0046】(3) 無機電荷障壁層

第1および第2の無機電荷障壁層は、それぞれ正孔および電子の閉じ込め注入性を容易にするために設けてある。すなわち、第1の無機電荷障壁層は電子障壁層であり、有機発光層に接して陽極側に設けてある。したがって、有機発光層を透過しようとする電子を第1の無機電荷障壁層がエネルギー的に遮蔽し、有機発光層内に電子を有効に閉じ込めることができる。また、第2の無機電荷障壁層は正孔障壁層であり、有機発光層に接して陰極側に設けてある。したがって、有機発光層を透過しようとする正孔を第2の無機電荷障壁層がエネルギー的に遮蔽し、有機発光層内に正孔を有効に閉じ込めることができる。よって、このように第1および第2の無機電荷障壁層により、有機発光層内に閉じ込められた電子および正孔が効率的に再結合することができ、発光効率を高めることができる。なお、第1および第2の無機電荷障壁層を設けたとしても、エネルギー的に、第1の無機電荷障壁層が陽極層から輸送されてくる正孔の障壁となることは少なく、同様に、第2の無機電荷障壁層が陰極層から輸送されてくる電子の障壁となることは少ない。

#### 【0047】①構成材料

(第1の無機電荷障壁層) 陽極層と有機発光層との間に設けた第1の無機電荷障壁層が、シリコン酸化物、 $ZnO$ 、 $GaN$ 、 $InGaN$ 、 $p$ 型の $a-Si_{1-x}Cx$  ( $0.5 < x < 1$ )、 $a-Si_{1-x}Nx$  ( $0.4 < x < 1$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物、あるいは陰極層と有機発光層との間に設けた第2の無機電荷障壁層が、A群から選択される少なくとも一つの化合物およびB群から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることが好ましい。

A群:  $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ 、 $Mg$ のカルコゲナイトまたは窒化物

B群: 周期率表5A～8族の化合物

であることが好ましい。このような無機化合物を使用することにより、より優れた電子の閉じ込め効果が得ら

れ、また、有機EL素子の耐久性がより向上する。しかも、このような無機化合物であれば、有機発光層の構成材料と反応することもなく、有機発光層の構成材料の使用範囲が制限されることがない。

【0048】(第2の無機電荷障壁層) このような無機化合物の組み合わせを使用することにより、より優れた正孔の閉じ込め効果が得られ、また、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0049】また、第2の無機電荷障壁層を $Li_2O$ 、 $LiF$ 、 $CsF$ 、 $Cs_2O$ 、 $LiCl$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ 、 $MgF_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $n$ 型の $a-SiC$ 、 $n$ 型の $a-Si_{1-x}Nx$  ( $0.1 < x < 0.7$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物から構成することも好ましい。このような無機化合物を使用することにより、より優れた正孔の閉じ込め効果が得られ、また、有機EL素子の耐久性がより向上する。しかも、このような無機化合物であれば、有機発光層の構成材料と反応することもなく、有機発光層の構成材料の使用範囲が制限されることがない。

#### 【0050】②厚さ

第1および第2の無機電荷障壁層の厚さを $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、厚さが $1 \text{ nm}$ 未満となると、機械的強度が低下したり、正孔および電子の閉じ込め性が低下する場合があるためである。一方、厚さが $1,000 \text{ nm}$ を超えると、正孔および電子の注入性の向上性が低下したり、あるいは製膜時間が著しく長くなる場合があるためである。したがって、第1および第2の無機電荷障壁層の厚さを $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることがより好ましい。

#### 【0051】(4) 電極

(陽極層) 陽極層としては、仕事関数の大きい(例えば、 $4.0 \text{ eV}$ 以上)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド(ITO)、インジウムジンクオキサイド、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0052】また、陽極層の厚さも特に制限されるものではないが、 $10 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましく、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。さらに、陽極層に関しては、有機発光層から発射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が $10\%$ 以上の値であることが好ましい。

【0053】(陰極層) 一方、陰極層には、仕事関数の小さい(例えば、 $4.0 \text{ eV}$ 未満)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単独で、

または2種以上を組み合わせて使用することができる。また陰極層の厚さも特に制限されるものではないが、10~1000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10~200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0054】【第2の実施形態】第2の実施形態における有機EL素子102は、図2に示されるように、陽極層10、第1の有機半導体層12、第1の無機電荷障壁層14、有機発光層16、電子注入層24および陰極層22を、基板上（図示せず。）に順次に積層した構造を有している。そして、第2の実施形態における有機EL素子102は、電子注入層24に、電子輸送性化合物と、還元性ドーパントとを含んで構成してある。すなわち、第2の実施形態においては、正孔の注入性を第1の有機半導体層12により、電子の注入性を電子注入層24により向上させるとともに、第1の無機電荷障壁層14により、電子障壁性を付与している。以下、第2の実施形態における特徴的な部分である電子注入層24について中心に説明するものとし、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層22等の構成や製法については第1の実施形態と同様の構成とすることができます。

#### 【0055】(1) 電子注入域

（電子輸送性化合物）電子輸送性化合物としては、陰極から注入された電子を有機発光媒体に伝達する機能を有している化合物であれば、広く使用することができる。具体的に、例えば、窒素原子を含まない芳香族環からなる芳香族環化合物（単に、非窒素複素環化合物と称する場合がある。）や、含窒素複素環化合物を含有する有機化合物（単に、含窒素複素環化合物と称する場合がある。）を挙げることができる。

#### 【0056】①非窒素複素環化合物

非窒素複素環化合物は、すなわち、炭素(C)および水素(H)からなる芳香族環を含む化合物、または、炭素(C)、水素(H)および酸素(O)からなる芳香族環を含む化合物と定義される。ただし、芳香族環以外の分子中に窒素原子を含むことは差し支えなく、窒素原子を含まない芳香族環同士を、例えば窒素原子により結合することはむしろ好ましい。また、炭素および水素からなる芳香族環の化合物と、炭素、水素および酸素からなる芳香族環の化合物とは、それぞれ単独で使用しても良いし、あるいは組み合わせて使用しても良い。

【0057】このように非窒素複素環化合物を後述する還元性ドーパントと併用することにより、優れた電子注入性が得られるとともに、隣接する発光域の構成材料と反応することを抑制することができる。すなわち、非窒素複素環化合物は、炭素および水素からなる芳香族環、または炭素、水素および酸素からなる芳香族環から構成されており、窒素含有芳香族環や電気吸引基（例えば-CN基、-NO<sub>2</sub>基、アミド基、イミド基）といった窒素含有基を含んでいない。したがって、電子注入域と発光域との界面に、発光効率の低い電荷移動錯体またはエ

キシプレックスが発生することを効率的に抑制することができます。

【0058】好ましい非窒素複素環化合物として、アントラセン、フルオレン、ペリレン、ピレン、フェナントレン、クリセン、テトラセン、ルブレン、ターフェニレン、クオーターフェニレン、セクシフェニレン、トリフェニレン、ピセン、コロネル、ジフェニルアントラセン、ベンツ[a]アントラセンおよびビナフタレンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族環を含む芳香族環化合物が挙げられる。また、非窒素複素環化合物は、スチリル基置換された芳香族環、ジスチリル基置換された芳香族環またはトリスチリル基置換された芳香族環を有するとさらに良い。このようにスチリル基置換（ジスチリル基置換およびトリスチリル基置換を含む。以下、同様である。）された芳香族環を有することにより、有機EL素子の発光輝度や寿命をより向上させることができる。このようにスチリル基置換された基を含む芳香族環化合物としては、例えば、有機発光媒体に使用される一般式(1)~(3)で表される芳香族環化合物と同様の芳香族環化合物が挙げられる。

#### 【0059】②含窒素複素環化合物

また、電子輸送性化合物として、含窒素複素環化合物を挙げることができる。このように含窒素複素環化合物を用いた場合であっても、後述する還元性ドーパントのうち、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントを使用することにより、有機発光媒体材料と反応することを効率的に抑制して、高い発光輝度を得ることができる。

【0060】このような含窒素複素環化合物は、窒素原子を有する複素環を有する化合物と定義されるが、具体的に、含窒素錯体や含窒素環化合物が挙げられる。好ましい含窒素錯体として、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体やフタロシアニン誘導、あるいは金属フタロシアニンが挙げられる。また、好ましい含窒素環化合物としては、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノキサリン誘導体およびキノリン誘導体等を挙げることができる。さらに、含窒素複素環化合物として、アントロン誘導体、フレオレニリメタン誘導体、カルボジイミド、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物を使用することも好ましい。

【0061】（還元性ドーパント）第2の実施形態における電子注入域は、電子輸送性化合物とともに、還元性ドーパントを含有していることを特徴とする。

#### 【0062】①種類

還元性ドーパントとは、芳香族環化合物が酸化された場合に、それを還元できる物質と定義される。したがって、還元性ドーパントの種類は、一定の還元性を有するものであれば特に制限されるものではないが、有機半導体層に用いられる還元性ドーパントと同様の種類とするのが好ましい。

【0063】より具体的に、好ましいアルカリ金属としては、例えば、Li (リチウム、仕事関数: 2. 93 eV)、Na (ナトリウム、仕事関数: 2. 36 eV)、K (カリウム、仕事関数: 2. 3 eV)、Rb (ルビウム、仕事関数: 2. 16 eV) およびCs (セシウム、仕事関数: 1. 95 eV) が挙げられる。なお、括弧内の仕事関数の値は、化学便覧 (基礎編 I I, P 493、日本化学会編) に記載されたものであり、以下同様である。また、好ましいアルカリ土類金属としては、例えば、Ca (カルシウム、仕事関数: 2. 9 eV)、Mg (マグネシウム、仕事関数: 3. 66 eV)、Ba (バリウム、仕事関数: 2. 52 eV)、およびSr (ストロンチウム、仕事関数: 2. 0~2. 5 eV) が挙げられる。なお、ストロンチウムの仕事関数の値は、フィジックス オブ セミコンダクターデバイス (N. Y. ワイロー 1969年, P 366) に記載されたものである。また、好ましい希土類金属としては、例えば、Yb (イッテルビウム、仕事関数: 2. 6 eV)、Eu (ユーロビウム、仕事関数: 2. 5 eV)、Gd (ガドニウム、仕事関数: 3. 1 eV) およびEn (エルビウム、仕事関数: 2. 5 eV) があげられる。

【0064】また、好ましいアルカリ金属酸化物としては、例えば、Li<sub>2</sub>O、LiO およびNaO があげられる。また、好ましいアルカリ土類金属酸化物としては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeO およびMgO があげられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF およびKF といったフッ化物のほかに、LiCl、KCl およびNaCl が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub> およびBeF<sub>2</sub> といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。好ましい希土類ハロゲン化物としては、例えばLaF<sub>3</sub>、YbF<sub>3</sub>、EuF<sub>3</sub>などのフッ化物が挙げられる。

【0065】また、好ましい還元性ドーパントとして、アルカリ金属が配位した芳香族化合物も挙げられる。このアルカリ金属が配位した芳香族化合物は、例えば、下記一般式 (5) で表される。

A<sup>+</sup>A<sub>r</sub>20-... (5)

ただし、一般式 (5) 中のAは、アルカリ金属を表す。また、A<sub>r</sub>20は、炭素数10~40の芳香族化合物である。この(5)式で表される芳香族化合物としては、例えば、アントラゼン、ナフタレン、ジフェニルアントラゼン、ターフェニル、クオーターフェニル、キンクフェニル、セクシフェニルおよびこれらの誘導体があげられる。

【0066】②添加量

電子注入域における還元性ドーパントの添加量を、電子注入域を構成する材料全体を100重量%としたときに、0. 01~50重量%の範囲内の値とすることが好

ましい。還元性ドーパントの添加量が、0. 01重量%未満となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。一方、還元性ドーパントの添加量が50重量%を超えると、逆に、発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、発光輝度や寿命のバランスがより良好となる観点から、還元性ドーパントの添加量を0. 2~20重量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0067】また、還元性ドーパントの添加量に関して、芳香族環化合物と還元性ドーパントとの添加比率を1:20~20:1 (モル比) の範囲内の値とすることが好ましい。電子輸送性化合物と還元性ドーパントとの添加比率がこれらの範囲外となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、芳香族環化合物と還元性ドーパントとの添加比率を1:10~10:1 (モル比) の範囲内の値とすることがより好ましく、1:5~5:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0068】(電子親和力) また、第2実施形態における電子注入域の電子親和力を1. 8~3. 6 eVの範囲内の値とすることが好ましい。電子親和力の値が1. 8 eV未満となると、電子注入性が低下し、駆動電圧の上昇、発光効率の低下をまねく傾向があり、一方で、電子親和力の値が3. 6 eVを超えると、発光効率の低い錯体が発生しやすくなったり、ブロッキング接合の発生を効率的に抑制することができる。したがって、電子注入域の電子親和力を、1. 9~3. 0 eVの範囲内の値とすることがより好ましく、2. 0~2. 5 eVの範囲内の値とすることがさらに好ましい。また、電子注入域と有機発光媒体との電子親和力の差を1. 2 eV以下の値とすることが好ましく、0. 5 eV以下の値とすることがより好ましい。この電子親和力の差が小さいほど、電子注入域から有機発光媒体への電子注入が容易となり、高速応答可能な有機EL素子とすることができる。

【0069】(ガラス転移点) また、第2実施形態における電子注入域のガラス転移点 (ガラス転移温度) を、100°C以上の値とするのが好ましく、より好ましくは、105~200°Cの範囲内の値とすることである。このように電子注入域のガラス転移点を制限することにより、有機EL素子100の耐熱温度を容易に85°C以上とすることができます。したがって、発光時に、電流注入層から有機発光媒体へ電流が注入されてジュール熱が発生したとしても、電子注入域が短時間で破壊される傾向が少くなり、有機EL素子の長寿命化を図ることができる。なお、電子注入域のガラス転移点は、電子注入域を構成する成分について、示差熱走査型熱量計 (DSC) を用い、窒素気流中、昇温速度10°C/分の条件で加熱した場合に得られる比熱変化曲線から、比熱の変化点として求めることができる。この点、他の実施形態や実施例においても同様である。

【0070】(エネルギーギャップ) また、第2実施形態における電子注入域のエネルギーギャップ(バンドギャップエネルギー)を2.7eV以上の値とすることが好ましく、3.0eV以上の値とすることがより好ましい。このように、エネルギーギャップの値を所定値以上、例えば2.7eV以上と大きくしておけば、正孔が有機発光媒体を超えて電子注入域に移動することが少なくなる。したがって、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子の発光輝度が高まるとともに、電子注入域自体が発光することを回避することができる。

【0071】(電子注入域の構造) また、第2実施形態における電子注入域の構造についても、特に制限されるものではなく、一層構造に限らず、例えば、二層構造または三層構造であっても良い。また、電子注入域の厚さについて特に制限されるものではないが、例えば0.1nm~1μmの範囲内の値とするのが好ましく、1~50nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0072】(電子注入域の形成方法) 次に、電子注入域を形成する方法について説明する。電子注入域の形成方法については、均一な厚さを有する薄膜層として形成出来れば特に制限されるものではないが、例えば、蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LBB法等の公知の方法を適用することができる。なお、窒素原子を含まない芳香族環化合物と、還元性ドーパントとは同時蒸着することが好ましいが、この蒸着法については、第3の実施形態において詳述する。

【0073】また、電子注入域と、有機発光媒体の形成方法を一致させることができることが好ましい。例えば、有機発光媒体を蒸着法で形成する場合には、電子注入域も蒸着法で形成するのが好ましい。このように同一方法で製膜すると、電子注入域と有機発光媒体とを連続的に製膜できるので、設備の簡略化や精算時間の短縮を図る上で有利である。また、電子注入域と有機発光媒体とが酸化される機会が少なくなるので、有機EL素子における発光輝度を向上させることも可能となる。

【0074】[第3の実施形態] 次に、図3および図4を参照して、本発明の第3の実施形態について説明する。第3の実施形態は、有機発光層等が大面積であっても構成材料の組成比を均一とし、有機EL素子の駆動電圧のばらつきを低下させ、寿命の均一化を図ることができるとともに、省スペース可が可能な第1の有機EL素子の製造方法を提供するものである。すなわち、図3および図4に示すような真空蒸着装置201を一例として用い、基板203に対向して配置した複数の蒸着源212A~212Fから、異なる蒸着材料を同時に蒸発させて製膜を行う有機EL素子用薄膜層の蒸着方法であって、基板203に、当該基板203を自転させるための回転軸線213Aを設定し、蒸着源212A~212Fをそれぞれ基板203の回転軸線213Aから離れた位置に配設し、基板203を自転させながら蒸着を行うこ

とを特徴とする。

【0075】ここで、図3および図4に示す真空蒸着装置201は、真空槽210と、この真空槽210内の上部に設置された、基板203を固定するための基板ホルダ211と、この基板ホルダ211の下方に対向配置された、蒸着材料を充填するための複数(6個)の蒸着源212A~212Fを含んで構成されている。この真空槽210は、排気手段(図示せず。)により、内部を所定の減圧状態に維持できるようになっている。なお、蒸着源の数は、図面上6つ示されているが、これに限定されるものではなく、5つ以下であってもよく、あるいは7つ以上であってもよい。

【0076】また、基板ホルダ211は、基板203の周縁部を支持する保持部212を備え、真空槽210内で、基板203を水平に保持するように構成されている。この基板ホルダ211の上面の中央部分には、基板203を回転(自転)させるための回転軸部213が垂直方向に立設されている。この回転軸部213には、回転駆動手段であるモータ214が接続され、モータ214の回転動作により、基板ホルダ211に保持された基板203が、当該基板ホルダ211とともに回転軸部213を回転中心として自転するようになっている。すなわち、基板203の中心には、回転軸部213による回転軸線213Aが垂直方向に設定されている。

【0077】次に、このように構成された真空蒸着装置201を用いて、有機発光層16および電子注入層14を基板203上に製膜する方法について、具体的に説明する。まず、図2に示すような平面正方形の基板203を用意し、この基板203を基板ホルダ211の保持部212に係止して水平な状態とする。この点、図2に示す基板203が水平状態に保持されているのは、このことを示している。

【0078】ここで、仮想円221上で、蒸着源212に、第1の有機半導体層用材料、第1の無機電荷障壁層用材料、有機発光層用材料、第2の有機半導体層用材料、第2の無機電荷障壁層用材料、陰極用材料をそれぞれ充填した後、排気手段により真空槽210内を所定の真空中度、例えば $1.0 \times 10^{-4}$ Torrになるまで減圧する。なお、有機発光層16等を形成するにあたり、二種類以上の電子輸送性化合物を蒸着することも好ましく、あるいは、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とを組み合わせて均一に蒸着したり、さらには、正孔輸送性化合物に対して、陰極に近い程電子輸送性化合物の濃度を高めることも好ましい。

【0079】次いで、各蒸着源212をそれぞれ加熱して、各形成材料を蒸着させるとともに、モータ214を回転駆動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って所定速度、例えば1~100rpmで回転させる。このようにして、基板203を自転させながら複数の蒸着材料を同時に蒸着して有機発光層16等を製膜する。

【0080】また、図4に示すように、例えば、蒸着源212Bおよび212Cは、基板203の回転軸線213Aから、水平方向に所定距離Mだけ離れた位置に設けられているので、基板203の回転により、二種類の蒸着材料の、基板203への入射角度を規則的に変化させることができる。したがって、蒸着材料を基板203に対して一様に付着させることができ、電子注入層14の膜面内で、蒸着材料の組成比が均一、例えば、濃度ムラが±10%（モル換算）である薄膜層を確実に製膜することができる。また、このように蒸着を実施することにより、基板203を公転させなくともよいので、そのスペースや設備が不要になり、最小限のスペースで経済的に製膜を行うことができる。なお、基板を公転させることは、基板以外に存在する回転軸の周りを回転させることをいい、自転させる場合よりも広い空間が必要となる。

【0081】また、第3の実施形態の製造方法を実施するにあたり、基板203の形状は特に限定されないが、例えば、図3に示すように、基板203が短形平板状である場合、この基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に沿って複数の蒸着源212A～212Fを配設し、仮想円221の半径をM、基板203の一辺の長さをLとしたときに、 $M > (1/2)L$ を満足することが望ましい。なお、基板203の辺の長さがそれぞれ同一でなく、異なる場合には、最も長い辺の長さをLとする。このように構成することにより、複数の蒸着源212A～212Fから、基板203に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるので、蒸着材料の組成比をより容易に制御することができる。また、このように構成することにより、蒸発材料が、基板203に対して一定の入射角度を以て蒸発されるため、垂直に入射することがなくなり、膜面内における組成比の均一性を一層向上させることができる。

【0082】また、第3の実施形態の製造方法を実施するにあたり、図3に示すように、複数の蒸着源212A

～212Fを、基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に配設し、複数の蒸着源212A～212Fの配設数（個数）をnとしたときに、各蒸着源212A～212Fを、仮想円221の中心から $360^\circ/n$ の角度で配設することが好ましい。例えば、蒸着源212を6個配設する場合には、仮想円221の中心から $60^\circ$ の角度で配設することが好適である。このように配置すると、基板203の各部分に対して、複数の蒸着材料を順次重ねるように製膜できるので、膜の厚さ方向において、組成比が規則的に異なる薄膜層を容易に製膜することができる。

【0083】

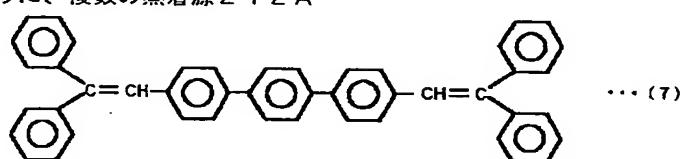
【実施例】【実施例1】

(1) 有機EL素子の製造準備

実施例1の有機EL素子を製造するにあたっては、まず、厚さ1.1mm、縦200mm、横200mmの透明なガラス基板上に、陽極層としてITOの透明電極膜を形成した。次いで、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N<sub>2</sub>（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）およびオゾンを用いてさらに10分間洗浄した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。次いで、洗浄した基板を、真空蒸着装置（日本真空技術（株）製）における真空槽の基板ホルダに装着するとともに、有機半導体層用材料（銅フタロシアニンおよびDDQ）、無機電荷障壁層用材料（SiO<sub>2</sub>）、有機発光層（DPVTPおよびDPAVB）、電子注入層用材料（Alq）、陰極層材料（アルミニウムおよびリチウム）をそれぞれ各蒸着源に充填した。なお、DPVTP、DDQおよびDPAVBの構造式を下記式(7)、下記式(8)および下記式(9)にそれぞれ示す。

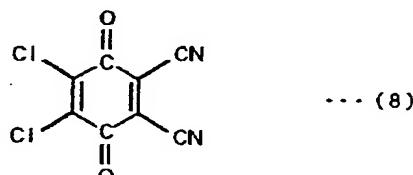
【0084】

【化7】



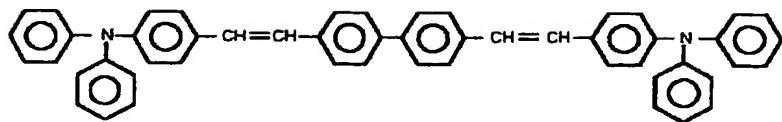
【0085】

【化8】



【0086】

【化9】

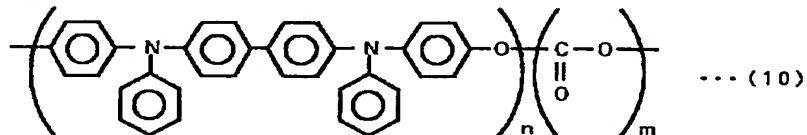


... (9)

## 【0087】(2) 有機EL素子の製造

次いで、真空槽内を、 $1 \times 10^{-6}$  Torr の真空度になるまで減圧した後、基板に形成された陽極層上に、厚さ 600 Å の第 1 の有機半導体層、厚さ 50 Å の第 1 の無機電荷障壁層、厚さ 400 Å の有機発光層、厚さ 200 Å の電子注入層、および厚さ 2000 Å の陰極層を順次に積層して有機EL素子を得た。また、第 1 の有機半導体層を形成する際には、第 3 の実施形態に示す方法にしたがい銅フタロシアニンおよびDDQを同時蒸着し、銅フタロシアニンの蒸着速度を 50 Å/秒とし、DDQの蒸着速度を 1 Å/秒とした。また、第 1 の無機電荷障壁層を形成する際には、 $SiO_x$  ( $1 < x < 2$ ) の蒸着速度を 1 Å/秒とした。また、有機発光層を形成する際には、DPVTP および DPABi を同時蒸着し、DPVTP の蒸着速度を 50 Å/秒とし、DPABi の蒸着速度を 1 Å/秒とした。また、電子注入層を形成する際には、Alq の蒸着速度を 2 Å/秒とした。さらに、陰極層を形成する際にも、アルミニウムおよびリチウムを同時蒸着し、アルミニウムの蒸着速度を 10 Å/秒とし、リチウムの蒸着速度を 0.1 Å/秒とした。なお、有機発光層の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく有機EL素子を作製した。

## 【0088】(3) 有機EL素子の評価



... (10)

【0091】[実施例3] 実施例3では、実施例1の有機半導体層における銅フタロシアニンおよびTCNQの代わりに、バインダーであるPMMAおよび導電性微粒子としてアンチモンドープ酸化錫(重量比 1:1)を用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8 Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は 1.5 mA/cm<sup>2</sup> であり、そのときの発光輝度は 76 cd/m<sup>2</sup> であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を 10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【0092】[実施例4] 実施例4では、実施例1の電子注入層における Alq の代わりに、Li<sub>2</sub>O を 10 Å の厚さに蒸着し、さらにフタロシアニンおよび Li<sub>2</sub>O を共に 20 Å/cm<sup>2</sup> の蒸着速度で 200 Å の厚さに同時に蒸着して構成したほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8 Vの直流電圧を印加して発光状態を評価し

得られた有機EL素子における陰極層をマイナス (-) 電極、陽極層をプラス (+) 電極として、両電極間に 8 V の直流電圧を印加した。このときの電流密度は 1.8 mA/cm<sup>2</sup> であり、そのときの発光輝度は 92 cd/m<sup>2</sup> であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を 10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【0089】[実施例2] 実施例2では、実施例1の有機半導体層における銅フタロシアニンおよびDDQの代わりに、下記式(10)で表されるTPDP(式(10))中、mおよびnは、それぞれ 1~10 の整数である。および塩化鉄(重量比 100:5)を用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8 Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は 1.6 mA/cm<sup>2</sup> であり、そのときの発光輝度は 82 cd/m<sup>2</sup> であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を 10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

## 【0090】

## 【化10】

た。その結果、電流密度は 1.7 mA/cm<sup>2</sup> であり、そのときの発光輝度は 83 cd/m<sup>2</sup> であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を 10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【0093】[比較例1] 比較例1では、実施例1における無機電荷障壁層を設けなかったほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8 Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は 2.2 mA/cm<sup>2</sup> となり、そのときの発光輝度は 41 cd/m<sup>2</sup> であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を 10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流が発生し、電圧が 11 V まで上昇した。

【0094】[比較例2] 比較例2では、実施例1で銅フタロシアニンとともに使用したDDQを用いず、有機半導体層としなかったほかは、実施例1と同様に有機EL

EL素子を作製し、8Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は0.7mA/cm<sup>2</sup>と著しく低くなり、そのときの発光輝度は30cd/m<sup>2</sup>であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を10mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかつた。

#### 【0095】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の有機EL素子によれば、陽極層との界面付近の有機発光物質を、酸化性ドーパント等を用いて酸化することにより、低電圧駆動（一例として、直流電圧7V以下）において、発光効率の向上（一例として、発光輝度30cd/m<sup>2</sup>以上）を図ることができるようになった。

【0096】また、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、陽極層との界面付近の有機発光物質を酸化する工程を含むことにより、低電圧駆動（一例として、直流電圧7V以下）において、高い発光効率（一例として、発光輝度30cd/m<sup>2</sup>以上）を有する有機EL素子を効率的に提供することができようになった。

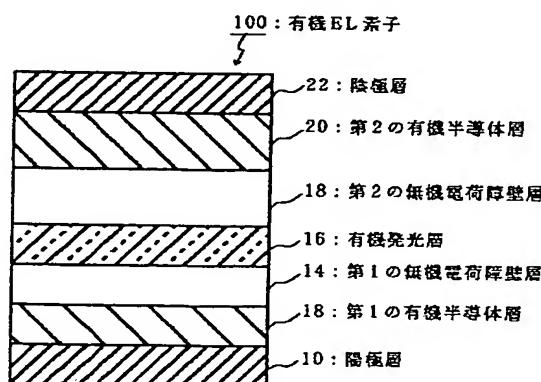
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態における有機EL素子の断面図である。

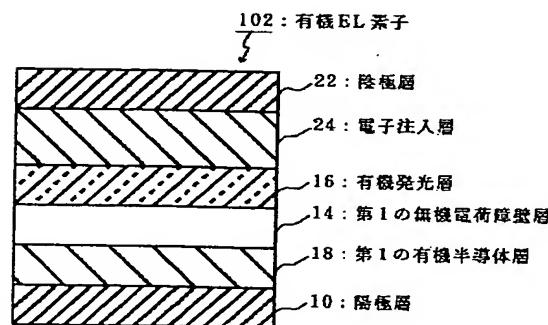
【図2】第2の実施形態における有機EL素子の断面図である。

【図3】第3の実施形態における真空蒸着装置の斜視図である。

【図1】



【図2】



【図4】第3の実施形態における真空蒸着装置の断面図である。

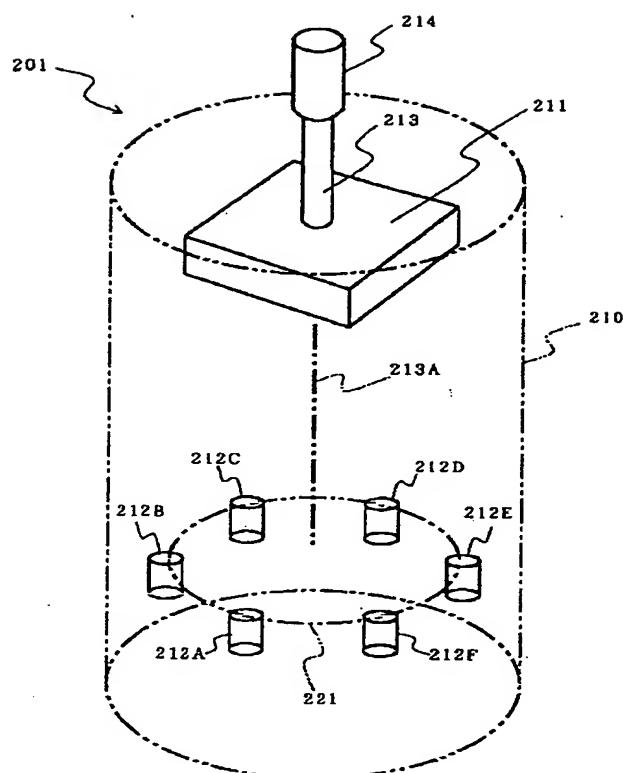
【図5】従来の有機EL素子の断面図である（その1）。

【図6】従来の有機EL素子の断面図である（その2）。

#### 【符号の説明】

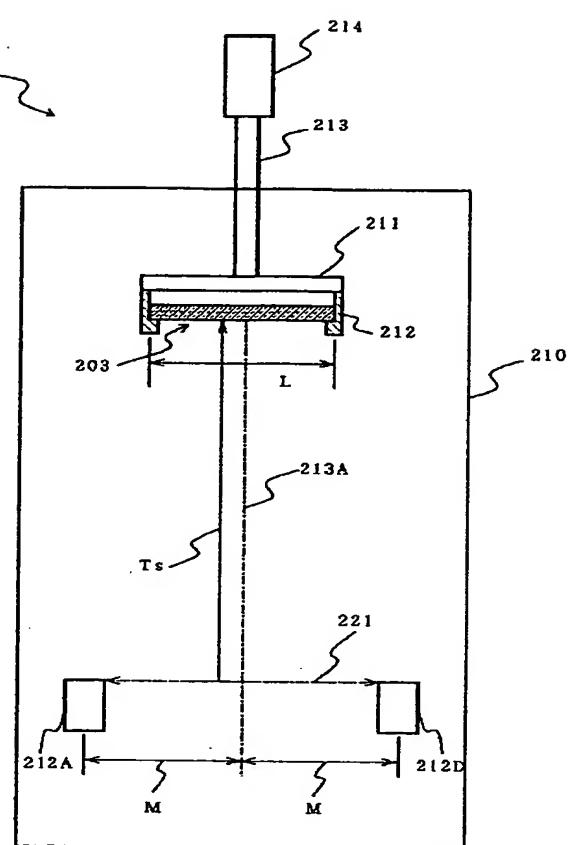
- 10 陽極層
- 12 第1の有機半導体層
- 14 第1の無機電荷障壁層
- 16 有機発光層
- 18 第2の無機電荷障壁層
- 20 第2の有機半導体層
- 22 陰極層
- 24 電子注入層
- 100、102 有機EL素子
- 201 真空蒸着装置
- 203 基板
- 210 真空槽
- 211 基板ホルダ
- 212 保持部
- 212A～212F 蒸着源
- 213 回転軸部
- 213A 回転軸線
- 214 モータ
- 221 仮想円

【図3】



【図5】

【図4】



【図6】

